

冷水易分散性ポリビニルアルコール系フィルム

特 願 昭 38-52746
 出 願 日 昭 38. 10. 10
 発 明 者 森正雄
 大垣市西崎町3の48
 同 格山滋夫
 大垣市西崎町3の50
 出 願 人 日本合成化学工業株式会社
 大阪市北区神山町40の4
 代 表 者 井手新太郎
 代 理 人 弁理士 秋山礼三

発明の詳細な説明

本発明はAケン化度97%以上(モル%、以下同様)の高ケン化ポリビニルアルコール、Bケン化度75~92%の低ケン化ポリビニルアルコールおよびC澱粉の3者からなり、かつその組成はA対Bが80:20~20:80(重量比、以下同様)、AおよびB対Cが90:10~50:50である冷水易分散性ポリビニルアルコール系フィルムにかかるものである。

ケン化度80~90%程度の低ケン化ポリビニルアルコールを原料として成膜されたフィルムは水溶性であると共に比較的機械的強度がすぐれていて、しかも耐薬品性が良好であるなどの諸長所を有しているので、近時各方面より注目されつつあるが、反面低ケン化ポリビニルアルコールは本質的に湿度感受性の高い物質でありかかる低ケン化ポリビニルアルコールからなるフィルムも湿度の影響をうけてフィルムの使用時において種々の不都合を生じる傾向がある。たとえばこのフィルムを印刷機にかければあいはい、その伸びによつて印刷の模様がずれたり、「しわ」を生じたりして印刷物の美感を損なうという難点があり、このようなフィルムの伸びを考慮して特殊な送り装置を設けることが必要とされる。また製袋機や自動包装機にかければあいにおいて同様に伸びの問題を考慮しなくてはならない。しかもかかる水溶性フィルムは高温時においてはとくに表面がべとつきやすく、いわゆるブロッキング性を呈するので、その作業性がいちじるしく低下するという難点も

ある。

しかるに本発明の、通常完全ケン化ポリビニルアルコールと称されているAケン化度97%以上の高ケン化ポリビニルアルコール、通常部分ケン化ポリビニルアルコールと称されているBケン化度75~92%の低ケン化ポリビニルアルコールおよびCの澱粉の3者を特定の比率で併用してなるフィルムは、従来の低ケン化ポリビニルアルコールのみから製造せられたフィルムに比して、湿度感受性が小さくブロッキング性が減少するので高温時においてもその作業性がいちじるしく向上せられる。さらに伸度が小さいことと共に腰が強いので、取扱い時に「しわ」を生ずることがなく、包装材料としてきわめて好適であり、また通常の印刷機、製袋機あるいは自動包装機にかければあいにおいても何らの支障なく作業を行なうことができ、かつこれらの機械にかけの際にセロハンやポリエチレンのフィルムと同等の速度で処理しうるとき充分な抗張力を有する。

しかも印刷インクの吸収が速く、従来のポリビニルアルコールフィルムに対する印刷速度の約2倍程度の速さで印刷を行なうことができる。さらにまた、ケン化度97モル%以上の高ケン化ポリビニルアルコールまたは澱粉をそれぞれ単独で原料として製造せられたフィルムは熱接着がきわめて困難であるが、本発明のフィルムでは低ケン化ポリビニルアルコールフィルムよりもさらに低温における熱接着が可能であり、しかもその接着面に伸び縮みが生じないという利点も併せ有する。

なおこのフィルムは冷水に対して急速には溶解しないが、水中に投じたときには速やかに微細に分散するので、水に対してとくに急速に溶解することが必要でないばあいには、従来の水溶性フィルムとほぼ同等に取扱うことができる。

本発明のフィルムにおいて、低ケン化ポリビニルアルコールとしては冷水に容易に溶解しうる性質を有することが必要であつて、かかるポリビニルアルコールとしては、ケン化度75~92%、重合度500~2000のものが用いられる。また高ケン化ポリビニルアルコールとしてはケン化度97%以上のものが用いられ、一方重合度は成膜後のフィルムの熱接着性を増大させ、かつフィルムの冷水分散性を減少させないためになるべく

低重合度品を採用することが望ましいが、一方重合度を下げるにつれてフィルム強度も低下する傾向があるので、実際上はフィルムに要求せられる冷水分散性や強度に応じてその重合度を選択すべきであつて、通常重合度1000~2500のものが用いられる。また必要に応じて低重合度品と高重合度品とを併用しても差支えない。一方澱粉としては、小麦粉澱粉、ジャガイモ澱粉、サツマイモ澱粉、トウモロコシ澱粉、あるいは可溶性澱粉、酸化澱粉などが何れも用いられる。しかしてこれらの配合割合は全ポリビニルアルコール成分対澱粉の比が重量で90:10~50:50、なかんづく85:15~60:40の範囲から選択され、また全ポリビニルアルコール中の低ケン化物と高ケン化物との使用割合は重量で80:20~20:80の範囲から選択される。

本発明の冷水易分散性フィルムは、これらの成膜原料を含有する原液を公知の成膜方法、たとえば流涎法、押出法などの任意の方法によつて容易に製造することができる。

つぎに本発明の冷水易分散性フィルムを実例に*

*について説明する。

例 1

低ケン化ポリビニルアルコールとしてケン化度88.5%、重合度1100のポリビニルアルコール40部、高ケン化ポリビニルアルコールとしてケン化度99.0%、重合度1400のポリビニルアルコール20部、小麦粉澱粉40部、エチレングリコール(可塑剤)4部および水400部よりなる製膜用原液から流涎法によつて厚さ0.04mmのフィルムを製膜した。

このフィルムの諸性質の測定結果を第1表に示す。

なお対照例として、前例と同一の低ケン化ポリビニルアルコール単独のフィルム、低ケン化ポリビニルアルコール—小麦粉澱粉系フィルム、前例と同一の高ケン化ポリビニルアルコール単独のフィルムおよび高ケン化ポリビニルアルコール—小麦粉澱粉系フィルムをそれぞれ同様の方法で作成し、それらの諸性質の測定を行ない、測定結果を第1表に併記した。

第 1 表					
フ イ ル ム 組 成 (部)					
	低ケン化 ポリビニル アルコール	高ケン化 ポリビニル アルコール	小麦粉澱粉	エチレン グリコール	抗 張 力 (kg/cm ²)
例 1	40	20	40	4	318
対照例1	100	—	—	4	450
シ 2	60	—	40	4	255
シ 3	—	100	—	4	610
シ 4	—	60	40	4	515
伸 度	熱接着温度	ブロツキン	フィルムの		
(%)	(°C)	グ性	水分散性		
			(秒)		
34	135	ナ シ	60		
115	132	ア リ	35		
25	135	ヤヤアリ	40		
140	200<	ヤヤアリ	∞		
90	140	ナ シ	260		

注1 抗張力、伸度の測定は、温度20℃、関係湿度65%の恒温恒湿条件下に行なつた。

2 熱接着温度は、試料を2枚重ね合わせ、加熱鉄板を用い10 kg/cm²の圧力を1秒間かけて接着を行なつたのち、その2枚の試料の接着面を剝離するときに、接着面が剝離せず

に破れるに至る前記加熱鉄板の温度で示す。

3 ブロツキング性は、試料を温度35℃、関係湿度95%の条件下に100時間放置後、これを3~4枚重ね合わせ、その上に1 kg/cm²の圧力を加えて24時間放置したばあいのフィルム同志の膠着の有無で示す。

4 フィルムの水分散性は、2.54cm平方の試料を20℃の水中に投入し、攪拌しながらフィルムがまったく形を失ない細かく分散するまでの時間で示す。

例2～8*

*低ケン化ポリビニルアルコール、高ケン化ポリビニルアルコールおよび澱粉の種類を種々変更して例1と同様にして7種のフィルムを作成した。これらのフィルムの諸性質の測定結果を第2表に示す。

第 2 表

フ イ ル ム 組 成

例 番 号	低ケン化ポリビニルアルコール			高ケン化ポリビニルアルコール		
	重 合 度	ケン化度 (モル%)	使 用 量 (部)	重 合 度	ケン化度 (モル%)	使 用 量 (部)
2	1700	88.5	40	1400	99	20
3	500	88.5	40	1400	99	20
4	1100	80.5	40	1400	99	20
5	1100	80.5	40	(1400 500)	99 99	10 10
6	1100	80.5	40	1400	99	20
7	1400	90.0	60	1700	98.5	20
8	1400	79.5	50	1400	97.5	25

澱 粉		エチレン グリコー ル使用量 (部)	抗 張 力 (kg / cm ²)	伸 度 (%)	熱接置温 度 (°C)	ブロッキ ング性	フィルムの水分散 性 (秒)
種 類	使用量 (部)						
小麦粉澱粉	40	4	318	34	135	ナ シ	60
シ	40	4	275	30	128	ナ シ	50
シ	40	4	283	32	129	ナ シ	52
シ	40	4	278	30	125	ナ シ	49
酸化澱粉	40	4	335	43	120	ヤヤアリ	40
小麦粉澱粉	30	7	380	70	141	ナ シ	51
シ	25	10	410	60	138	ナ シ	55

特許請求の範囲

1 Aケン化度97モル%以上の高ケン化ポリビニルアルコール、Bケン化度75～92モル%の低ケン化ポリビニルアルコールおよびC澱粉の3

者からなり、かつその組成はA対Bが重量比で80：20～20：80、AおよびB対Cが重量比で90：10～50：50である冷水易分散性ポリビニルアルコール系フィルム。

(第2産業部門) 特許異議申立による公報の訂正 (昭和45年4月27日発行)

昭和41年特許願第68906号の明細書(特公昭43-17725号、昭43.7.27日発行の特許公報2-2248号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第564702号—

30 A 211①、②
(30 A 5)

記

- 1 第3頁右段第4～13行「実施例6～活性を有する。」を削除する。

昭和39年特許願第28330号の明細書(特公昭42-13306号、昭42.7.28発行の特許公報2-1943号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第564709号—

16 E 342

記

- 1 第1頁右段第13行「認めない。」の次に「反応混合物を水洗すれば未反応物、副生物等の夾雑物は容易に除去される。」を挿入する。
- 2 第2頁右段第17行「作用する」を「作用せしめ、反応混合物を水洗して夾雑物を除去する」と補正する。

昭和41年特許願第34846号の明細書(特公昭43-21440号、昭43.9.13発行の特許公報2-2282号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第564753号—

26 D 792
(16 O 78)

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 芳香族ポリアミンとホスゲンとの反応によつて得られた粗製の有機ポリイソシアネートに1分子当たり少なくとも1個の活性水素をもつ分子量300以下の第二級アミンまたは第三級アミンを0.3～3.0重量%添加し、得られたアミン含有粗製有機ポリイソシアネートをポリエーテルまたはポリエステルポリオールおよび膨張剤と混合することを特徴とするポリウレタン・フォームの製造方法。」と補正する。

昭和38年特許願第52746号の明細書(特公昭43-1487号、昭43.1.19発行の特許公報2-2093号掲載)は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第565302号—

52 H 341

記

- 1 第2頁左段末行～右段末行「C澱粉の～フィルム」を「C澱粉（但しデキストリンを除く）の3者をA対Bが重量比で80：20～20：80、AおよびB対Cが重量比で90：10～50：50の割合に混合し均一に溶解した水溶液から製膜してなる冷水易分散性ポリビニルアルコール系フィルム。」と補正する。
- 2 第1頁右段第7～8行「Cの澱粉の3者を特定の比率で併用してなる」を「C澱粉（但しデキストリンを除く）の3者を特定の比率で混合し均一に溶解した水溶液から製膜してなる」と補正する。
- 3 第2頁左段第9～10行「可溶性澱粉」を「デキストリンを除く可溶性澱粉」と補正する。
- 4 第2頁左段第17～18行「成膜原料を含有する原液を公知の成膜方法」を「成膜原料を水と混合し澱粉の糊化温度以上の温度に加熱するか、あるいはあらかじめ糊粉をその糊化温度以上に加熱して糊化せしめたのちポリビニルアルコール水溶液と混合溶解するなどの方法で高ケン化ポリビニルアルコール、低ケン化ポリビニルアルコールおよび澱粉の3者を均一に溶解せしめた原液、さらには公知の可塑剤、顔料などをこれに適宜添加して公知の成膜方法」と補正する。
- 5 第2頁右段第9行「よりなる製膜原液」を「を混合して温度100℃において加熱して均一に溶解せしめてなる製膜原液」と補正する。

昭和40年特許願第36850号の明細書（特公昭43-3034号、昭43.2.3発行の特許公報2-2107号掲載）は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第565333号—

25 N 181

記

- 1 第2頁右段第16行「粒子を」の前に「膨張性ビーズからの」を挿入する。

昭和39年特許願第16131号の明細書（特公昭42-20461号、昭42.10.12発行の特許公報2-2015号掲載）は異議申立による補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第565382号—

13 C 122
(19 F 2)
(12 A 82)

記

- 1 第1頁左段第9～10行及び第4頁右段下から3～2行目「後者を、水に可溶な割合に」を各々「後者を水に可溶（溶解）な上記の割合に」と補正する。
- 2 第1頁左段第19～20行「水に溶解もしくは均一に分散するようになり、」を「水に溶解するようになり」と補正する。
- 3 第4頁左段下から6行目「特許請求の範囲」の前に「以上2～6の実施例はいずれも高界面活性を有するもので、しかも透明な水溶液であるから従来の乳化液分散液に比し、実用上顕著な効果を有する。」を挿入する。